

CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS

Patent Number: JP8281116
Publication date: 1996-10-29
Inventor(s): TSUJI SHINJI; MURACHI MIKIO
Applicant(s):: TOYOTA MOTOR CORP
Requested Patent: ☐ JP8281116
Application Number: JP19950084147 19950410
Priority Number(s):
IPC Classification: B01J27/185 ; B01D53/86 ; B01D53/94
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To prevent the specific surface area of a carrier from being lowered at time of high temperature and to highly maintain the NOx storing capacity of NOx storing material.

CONSTITUTION: This catalyst for purifying exhaust gas is composed of a carrier consisting of zirconium phosphate, at least one kind of NOx storing material selected from alkali metals, alkaline earth metals and rare earth elements carried on the carrier and catalytic noble metals carried on the carrier. In zirconium phosphate, heat resistance is high in itself and reaction with the NOx storing material is not caused. Since zirconium phosphate is an acidic oxide, SOx as an acidic oxide is kept away from it and sulfur poisoning is prevented.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-281116

(43) 公開日 平成8年(1996)10月29日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 27/185	Z A B		B 0 1 J 27/185	Z A B A
B 0 1 D 53/86	Z A B		B 0 1 D 53/36	Z A B
53/94				1 0 2 H
				1 0 2 B

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-84147	(71) 出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22) 出願日	平成7年(1995)4月10日	(72) 発明者	辻 慎二 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	村知 幹夫 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【目的】 高温時における担体の比表面積の低下を防止するとともに、NO_x吸蔵材のNO_x吸蔵能を高く維持する。

【構成】 リン酸ジルコニウムからなる担体と、担体に担持されたアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種のNO_x吸蔵材と、担体に担持された触媒貴金属と、からなることを特徴とする。リン酸ジルコニウムはそれ自体が耐熱性が高く、またNO_x吸蔵材との反応もない。そして酸性酸化物であるのでSO₂を寄せつけず硫黄被毒も防止される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 排ガス中の酸素濃度が該排ガス中の被酸化成分を酸化するのに必要な化学量論比を超える酸素過剰雰囲気において該排ガス中の窒素酸化物を浄化する排ガス浄化用触媒であって、

リン酸ジルコニウムからなる担体と、該担体に担持されたアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種の NO_x 吸蔵材と、該担体に担持された触媒貴金属と、からなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車などの内燃機関から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒に関し、さらに詳しくは、酸素過剰の排ガス、すなわち排ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)、水素(H_2)及び炭化水素(HC)等の還元性成分を完全に酸化するのに必要な酸素量より過剰の酸素を含む排ガス中の、窒素酸化物(NO_x)を効率良く還元浄化できる排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、自動車の排ガス浄化用触媒として、 CO 及び HC の酸化と NO_x の還元とを行って排ガスを浄化する三元触媒が用いられている。このような三元触媒としては、例えばコーディエライトなどからなる耐熱性基材にγ-アルミナからなる多孔質担体層を形成し、その多孔質担体層に白金(Pt)、ロジウム(Rh)などの触媒貴金属を担持させたものが広く知られている。また、酸素吸蔵能をもつセリア(セリウム酸化物)を併用し、低温活性を高めた三元触媒も知られている。

【0003】一方、近年、地球環境保護の観点から、自動車などの内燃機関から排出される排ガス中の二酸化炭素(CO_2)が問題とされ、その解決策として酸素過剰雰囲気において希薄燃焼させるいわゆるリーンバーンが有望視されている。このリーンバーンにおいては、燃料の使用量が低減されるため燃費が向上し、また燃焼排ガスである CO_2 の発生を抑制することができる。

【0004】これに対し、従来の三元触媒は、空燃比が理論空燃比(ストイキ)の混合気が燃焼した排ガス中の CO 、 HC 、 NO_x を同時に酸化・還元し、浄化するものであって、リーンバーン時の排ガスの酸素過剰雰囲気下における NO_x の還元除去に対しては十分な浄化性能を示さない。このため、酸素過剰雰囲気下においても効率よく NO_x を浄化しうる排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化システムの開発が望まれている。

【0005】そこで本願出願人は、先にアルカリ土類金属と Pt をアルミナなどの多孔質担体に担持した排ガス浄化用触媒(特開平5-317652号公報)や、ランタンと Pt を多孔質担体に担持した排ガス浄化用触媒

(特開平5-168860号公報)を提案した。これらの排ガス浄化用触媒によれば、リーン側では NO_x がアルカリ土類金属やランタン(NO_x 吸蔵材)に吸蔵され、それがストイキ又はリッチ側で放出されて HC や CO などの還元性成分と反応するため、リーン側においても NO_x の良好な浄化性能が得られる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところがアルカリ土類金属と Pt をアルミナ担体に担持した排ガス浄化用触媒では、耐久後の NO_x 浄化率が十分でない場合があった。これは処理すべき排ガス中に存在する硫酸酸化物(SO_x)が Ba などの NO_x 吸蔵材と反応して、例えば Ba は NO_x の吸蔵能のない BaSO_4 に転化するためである。生成した硫酸塩は高温でも安定であるためストイキ及びリッチ時においても還元されず、 NO_x 吸蔵材の NO_x 吸蔵作用の復元が困難となる。この現象は「硫黄被毒」として知られている。

【0007】また排ガス温度が 800°C 以上になると、 NO_x 吸蔵材とアルミナ担体とが反応してスピネル構造の結晶が生成することが明らかとなった。アルミナ担体自体は比表面積が約 $180\text{m}^2/\text{g}$ と大きい、これがスピネル構造の結晶となると比表面積は約 $1/4$ 以下に低下してしまう。そのため NO_x 吸蔵材及び触媒貴金属も凝集して粒子が大きくなり、その結果 NO_x の吸蔵能及び触媒性能が低下するという問題があった。

【0008】さらに、アルミナはアルカリ性酸化物であるため硫酸酸化物を吸着しやすく、それによって NO_x 吸蔵材が一層硫黄被毒されやすいという不具合もある。この不具合は、シリカやチタニアなどの酸性酸化物から担体を構成すれば解決できるが、シリカやチタニアは 1000°C 程度における耐熱性に不足するという問題がある。

【0009】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、高温時においても担体の比表面積の低下を防止するとともに、 NO_x 吸蔵材の NO_x 吸蔵能を高く維持することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒は、排ガス中の酸素濃度が排ガス中の被酸化成分を酸化するのに必要な化学量論比を超える酸素過剰雰囲気において排ガス中の窒素酸化物を浄化する排ガス浄化用触媒であって、リン酸ジルコニウムからなる担体と、担体に担持されたアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種の NO_x 吸蔵材と、担体に担持された触媒貴金属と、からなることを特徴とする。

【0011】

【作用】本発明の排ガス浄化用触媒では、リン酸ジルコニウムを担体としている。リン酸ジルコニウムは約 1000°C 程度の高温に耐える耐熱性を有している。したが

って高温下においても担体の状態変化がなく、NO_x吸蔵材との反応も生じないので、高温時における比表面積の低下が防止され、かつNO_x吸蔵材や触媒貴金属の凝集が防止されている。したがってNO_x吸蔵材は高温においてもその機能を確実に発揮し、触媒貴金属の触媒作用も高い状態が維持される。

【0012】またリン酸ジルコニウムが結晶質であれば、NO_x吸蔵材をイオン交換担持することができる。このようにすればリン酸ジルコニウムの水素イオンがアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいは希土類元素の少なくとも一種のイオンで置換されているので、約1300℃程度までの耐熱性をもたせることができる。さらにリン酸ジルコニウムはシリカやチタニアと同様に酸性酸化物であるので、硫酸化物を寄せつけない。したがってNO_x吸蔵材の硫黄被毒も効果的に防止される。

【0013】なお、触媒貴金属はセリアに担持させ、それをリン酸ジルコニウム担体に含有させるようにするのが好ましい。例えば白金は酸素分圧が高いリーン側でシタリングし易いが、セリアは酸素吸蔵・放出能を有しているため、リーン側であっても触媒貴金属周囲の酸素分圧が低くなるため触媒貴金属のシタリングが防止され、NO_xの酸化・還元能の低下が一層防止される。

【0014】

【実施例】

〔発明の具体例〕リン酸ジルコニウムは、結晶質及び非晶質のいずれも用いることができる。そしてリン酸ジルコニウム担体に担持されるアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種のNO_x吸蔵材の担持量は、40重量%以下が好ましく、10～30重量%が特に望ましい。NO_x吸蔵材の担持量が多くなると熱劣化により比表面積が低下する傾向にあり、少な過ぎると初期からNO_x吸蔵容量が低くなる。

【0015】アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムが挙げられる。また、アルカリ土類金属とは周期表2A族元素をいい、バリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムが挙げられる。また希土類元素としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウムなどが例示される。

【0016】このNO_x吸蔵材をリン酸ジルコニウム担体に担持する方法としては、従来の含浸担持法、イオン交換法などが利用できる。触媒貴金属としては、例えばPt、Pd及びRhの1種又は複数種を併用することができる。その担持量は、触媒貴金属の合計量として、リン酸ジルコニウム担体100gに対して0.2～40gが好ましく、1～20gが特に好ましい。排ガス浄化用

触媒全体の体積1リットル当たりに換算すれば、0.24～48gが好ましく、1.2～24gが特に好ましい。

【0017】触媒貴金属の担持量をこれ以上増加させても活性は向上せず、その有効利用が図れない。また触媒貴金属の担持量がこれより少ないと、実用上十分な活性が得られない。なお、触媒貴金属をリン酸ジルコニウム担体に担持させるには、その塩化物や硝酸塩等の溶液を用いて、含浸法、噴霧法、スラリー混合法などを利用して従来と同様に担持させることができる。

〔実施例〕

〔実施例1〕塩化ジルコニウム(ZrOCl₂・8H₂O)にリン酸(H₃PO₄)を添加して非晶質リン酸ジルコニウム水和物(Zr(H₂PO₄)₂(OH)₂)を生成し、900℃で5時間焼成して非晶質リン酸ジルコニウム((ZrO)₂(HPO₄)₂)の粉末を得た。

【0018】このリン酸ジルコニウム粉末に次いで所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液を所定濃度含浸させ、250℃で1時間焼成してPtを担持した。所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液を所定量含浸させ、250℃で1時間焼成してPtを担持した。次いで所定濃度の酢酸セシウム水溶液を所定量含浸させ、500℃で1時間焼成してCsを担持した。Csは酸化セシウムとして20.0重量%担持され、Ptは1.5重量%担持された。

【0019】得られたNO_x吸蔵還元触媒粉末から常法によりペレット触媒を調製し、表1に示すモデルガスA(ストイキ)のガス雰囲気にて900℃で5時間熱処理した。熱処理後のペレット触媒について、比表面積を測定し、X線回折により結晶構造を解析するとともに、NO_x吸蔵容量を測定した。結果を表2に示す。なお比表面積はBET一点法で行い、X線回折は粉末X線回折により測定した。またNO_x吸蔵容量は、触媒入りガス温度350℃の条件で先ず表1のモデルガスAを流し、次いでリーンのモデルガスB(A/F=22)に切り換えて、ペレット触媒1g当たりが30分間に吸蔵したNO_xの量を測定した。

【0020】また未処理の上記ペレット触媒を用い、触媒入りガス温度400℃の条件で、SO₂を含まないストイキのモデルガスAを1時間流通し、次いでSO₂を50ppm含むリーンのモデルガスCを1時間流通させる硫黄被毒処理を行った。その後上記と同様にしてNO_x吸蔵容量を測定し、結果を表2に示す。

【0021】

〔表1〕

モデル ガ ス	NO ppm	C ₂ H ₆ ppmc	CO %	CO ₂ %	H ₂ O %	SO ₂ ppm	N ₂	空燃比
A	200	2000	0.3	10	10	—	残部	ストイキ
B	500	2000	0.1	10	10	—	残部	リーン
C	500	2000	0.1	10	10	50	残部	リーン

(実施例2) 表2に示すように、酸化セシウムとして40重量%担持させたこと以外は実施例1と同様にしてペレット触媒を調製し、同様にして測定した結果を表2に示す。

(実施例3) 酢酸セシウムの代わりに酢酸バリウムを使用して酸化物換算で22重量%担持させたこと以外は実施例1と同様にしてペレット触媒を調製し、同様にして測定した結果を表2に示す。

(実施例4) 酢酸セシウムに加えて酢酸バリウム及び酢酸ランタンを使用して酸化物換算の合計で30重量%担持させたこと以外は実施例1と同様にしてペレット触媒を調製し、同様にして測定した結果を表2に示す。なお、酸化セシウム、酸化バリウム及び酸化ランタンの酸化物比は10:10:10である。

(実施例5) 35gのセリア粉末に所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液を所定量含浸させ、250℃で1時間焼成して2gのPtを担持させて、Pt担持セリア粉末を調製した。

【0022】 続いて、実施例1で調製されたCsを担持した非晶質リン酸ジルコニウム粉末150gと、上記Pt担持セリア粉末37gとをボールミルにて混合し、混合後120℃で乾燥させた。得られた粉末から実施例1と同様にペレット触媒を調製し、実施例1と同様の測定を行った結果を表2に示す。

(実施例6) 実施例1で調製したリン酸ジルコニウム粉末に所定濃度の酢酸リチウム水溶液を所定量含浸させ、500℃で1時間焼成してLiを酸化リチウムとして20重量%担持した。そして実施例5と同様にしてPt担持セリア粉末と混合し、ペレット触媒を調製して実施例1と同様に測定を行った。結果を表2に示す。

(実施例7) 実施例1で調製したリン酸ジルコニウム粉末に所定濃度の酢酸カリウム水溶液を所定量含浸させ、500℃で1時間焼成してKを酸化カリウムとして20重量%担持した。そして実施例5と同様にしてPt担持セリア粉末と混合し、ペレット触媒を調製して実施例1と同様に測定を行った。結果を表2に示す。

(実施例8) 実施例1で調製したリン酸ジルコニウム粉末に所定濃度の硝酸マグネシウム水溶液を所定量含浸させ、500℃で1時間焼成してMgを酸化マグネシウムとして20重量%担持した。そして実施例5と同様にし

てPt担持セリア粉末と混合し、ペレット触媒を調製して実施例1と同様に測定を行った。結果を表2に示す。

(実施例9) 実施例1で調製した非晶質リン酸ジルコニウム粉末を、1150℃で5時間焼成して結晶質リン酸ジルコニウム粉末((ZrO)₂P₂O₇)を得た。

【0023】 この結晶質リン酸ジルコニウム粉末を所定濃度の硝酸セシウム水溶液中含浸し、引き上げた後500℃で1時間焼成してCsをイオン交換担持した。Csは酸化セシウムとして10重量%担持された。なお、非晶質リン酸ジルコニウム粉末はイオン交換担持が困難であるので含浸担持とする必要があるが、結晶質リン酸ジルコニウム粉末はイオン交換担持が可能である。

【0024】 続いて実施例5と同様にしてPt担持セリア粉末と混合し、ペレット触媒を調製して実施例1と同様に測定を行った。結果を表2に示す。

(実施例10) 硝酸セシウム水溶液の代わりに酢酸バリウム水溶液を用いたこと以外は実施例9と同様にしてペレット触媒を調製し、実施例1と同様に測定を行った。結果を表2に示す。Baの担持量は酸化物として10重量%である。

(実施例11) 硝酸セシウム水溶液の代わりに硝酸イッテルビウム水溶液を用いたこと以外は実施例9と同様にしてペレット触媒を調製し、実施例1と同様に測定を行った。結果を表2に示す。Ybの担持量は酸化物として10重量%である。

(実施例12) 硝酸セシウムに加えて酢酸バリウム及び酢酸ランタンを含む混合水溶液を用いたこと以外は実施例9と同様にしてペレット触媒を調製し、実施例1と同様に測定を行った。結果を表2に示す。Cs、Ba及びLaの合計担持量は酸化物として10重量%であり、Cs、Ba及びLaの酸化物比は8:1:1である。

(比較例1) 非晶質リン酸ジルコニウム粉末の代わりに非晶質アルミナ粉末を用い、所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液を所定量含浸させ、250℃で1時間焼成してPtを担持した。次いで所定濃度の酢酸バリウム水溶液を所定量含浸させ、500℃で1時間焼成してBaを担持した。Baは酸化バリウムとして10.0重量%担持され、Ptは1.5重量%担持された。

【0025】 そして実施例1と同様にペレット触媒化し、実施例1と同様に測定を行った。結果を表2に示

す。

(比較例2) Baの担持量を酸化物として20重量%としたこと以外は比較例1と同様にしてペレット触媒を調製し、実施例1と同様に測定を行った。結果を表2に示す。

(比較例3) Baの担持量を酸化物として40重量%としたこと以外は比較例1と同様にしてペレット触媒を調製し、実施例1と同様に測定を行った。結果を表2に示す。

(比較例4) 非晶質リン酸ジルコニウム粉末の代わりに 10 非晶質アルミナとチタニアの混合粉末を用い、所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液を所定量含浸させ、250℃で1時間焼成してPtを担持した。次いで所定濃度の酢酸バリウム水溶液を所定量含浸させ、500℃で1時間焼成してBaを担持した。Baは酸化バリウムと

して10.0重量%担持され、Ptは1.5重量%担持された。アルミナとチタニアの混合比率は表2に示す。

【0026】そして実施例1と同様にペレット触媒化し、実施例1と同様に測定を行った。結果を表2に示す。

(比較例5) アルミナとチタニアの混合比率を表2に示すように異ならせたこと以外は比較例4と同様にしてペレット触媒を調製し、実施例1と同様に測定を行った。結果を表2に示す。

(比較例6) アルミナとチタニアの混合比率を表2に示すように異ならせたこと以外は比較例4と同様にしてペレット触媒を調製し、実施例1と同様に測定を行った。結果を表2に示す。

【0027】

【表2】

	NO _x 吸蔵材		リ酸ジルコニウム		Pt	CeO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	比表面積 (m ² /g)	NO _x 吸蔵容量 (mg/g)		900 °C × 5 h 熱処理後 X線回折結果
	元素	wt%	状態	wt%						熱処理後	硫黄被毒後	
実施例	1	Cs	20.0	非晶質	78.5	1.5	—	—	14.6	0.250	0.242	Pt以外は非晶質
	2	Cs	40.0	非晶質	58.5	1.5	—	—	11.5	0.286	0.252	Pt以外は非晶質
	3	Ba	22.0	非晶質	76.5	1.5	—	—	14.1	0.220	0.207	Pt以外は非晶質
	4	Cs+Ba+La	30.0	非晶質	68.5	1.5	—	—	13.3	0.273	0.264	Pt以外は非晶質
	5	Cs	20.0	非晶質	60.2	1.1	18.7	—	15.5	0.306	0.292	Pt, 他以外は非晶質
	6	Li	20.0	非晶質	60.2	1.1	18.7	—	15.2	0.182	0.195	Pt, 他以外は非晶質
	7	K	20.0	非晶質	60.2	1.1	18.7	—	15.4	0.236	0.220	Pt, 他以外は非晶質
	8	Mg	20.0	非晶質	60.2	1.1	18.7	—	14.5	0.191	0.177	Pt, 他以外は非晶質
	9	Cs	10.0	結晶質	70.0	1.5	18.5	—	15.1	0.176	0.162	結晶: Pt, 他, リ酸ジルコニウム
	10	Ba	10.0	結晶質	70.0	1.5	18.5	—	14.7	0.158	0.154	結晶: Pt, 他, リ酸ジルコニウム
	11	Yb	10.0	結晶質	70.0	1.5	18.5	—	13.9	0.135	0.128	結晶: Pt, 他, リ酸ジルコニウム
	12	Cs+Ba+La	10.0	結晶質	70.0	1.5	18.5	—	12.7	0.143	0.132	結晶: Pt, 他, リ酸ジルコニウム
比較例	1	Ba	10.0	—	—	1.5	—	88.5	10.2	0.008	0.001	結晶: BaAl ₂ O ₄ , Pt
	2	Ba	20.0	—	—	1.5	—	78.5	9.3	0.004	0.001	結晶: BaAl ₂ O ₄ , Pt
	3	Ba	40.0	—	—	1.5	—	68.5	7.8	0.002	0.000	結晶: BaAl ₂ O ₄ , Pt
	4	Ba	20.0	—	—	1.5	—	68.5	6.8	0.002	0.102	BaAl ₂ O ₄ , TiAl ₂ O ₄ , Pt
	5	Ba	20.0	—	—	1.5	—	58.5	5.3	0.003	0.131	BaAl ₂ O ₄ , TiAl ₂ O ₄ , Pt
	6	Ba	20.0	—	—	1.5	—	48.5	5.1	0.003	0.142	BaAl ₂ O ₄ , TiAl ₂ O ₄ , Pt

(NO_x 吸蔵材の wt%は酸化物換算の値)

【0028】(評価)表2より、各実施例のペレット触媒は、比較例に比べて熱処理後の比表面積が大きく、リン酸ジルコニウム担体の耐熱性が優れていることがわかる。また各実施例のペレット触媒は、熱処理後におけるNO_x 吸蔵容量が比較例より大きく、NO_x 吸蔵能の耐熱性に優れていることもわかる。このように比較例のペレット触媒が熱処理後のNO_x 吸蔵能に劣るのは、X線回折結果よりわかるように、NO_x 吸蔵材とアルミナとが反応したことに起因している。

【0029】さらに各実施例のペレット触媒は、硫黄被

毒後のNO_x 吸蔵容量が比較例より大きく、硫黄被毒も防止されていることが明らかである。そして実施例1と実施例5の比較などから、Ptをセリアに担持させることにより比表面積が一層高く、NO_x 吸蔵能もさらに向上していることが明らかである。これはPtのシンタリングが防止されているため、NO_x 吸蔵材の凝集も生じにくくなったためであろうと推察される。

【0030】

【発明の効果】すなわち本発明の排ガス浄化用触媒によれば、高温時においても比表面積の低下が防止され、N

○、吸蔵能を高く維持することができる。したがって本 　　る。
発明の排ガス浄化用触媒は耐熱性にきわめて優れてい